QL
1
D67Z
NH

DORIANA

Supplemento agli

NALI DEL MUSEO CIVICO DI STORIA NATURALE "G. DORIA,,

GENOVA

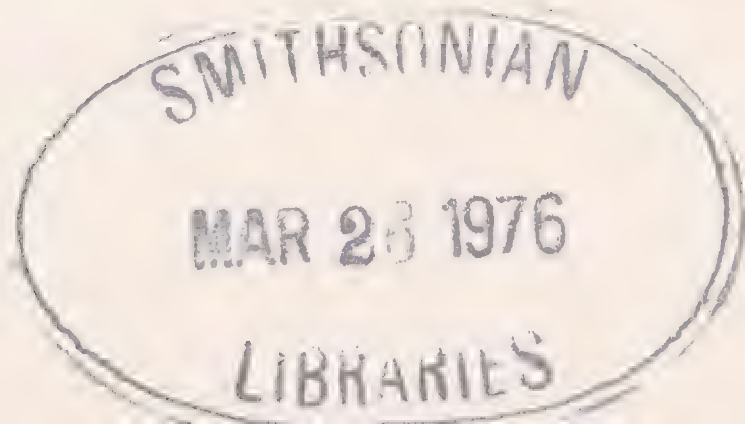
Vol. V - N. 213 5 - III - 1974

G. Isetti

Istituto di Mineralogia dell'Università - Genova

RELAZIONI TRA SPETTRI ULTRAVIOLETTI E GRANDEZZE CRISTALLOCHIMICHE IN ALCUNI SILICATI

È un fatto ben noto che per ogni cristallo ionico esiste una zona spettrale (Mott e Gurney, 1940) chiamata zona eccitonica, in cui tutti gli ioni del cristallo assorbono energia luminosa. Questa zona spettrale, che generalmente si trova nell'ultravioletto, è stata studiata estensivamente nel passato quasi esclusivamente negli alogenuri alcalini, ed importanti risultati sono stati raggiunti sul meccanismo attraverso il quale questo assorbimento si manifesta. In particolare, alcuni autori hanno cercato di prevedere la lunghezza d'onda alla quale appare il primo picco dell'assorbimento eccitonico ottenendo un buon accordo fra teoria e dati sperimentali. Con buona approssimazione, la posizione spettrale della prima banda dell'assorbimento eccitonico, può essere infatti espressa dalla seguente relazione $h\nu = \frac{\alpha e^2}{4\pi \chi_0 r} + E\text{-}I$ (Schulman e Compton, 1962), dove α è la costante di Madelung, r la distanza interionica, E l'affinità elettronica, I il potenziale di ionizzazione, χ_0 la costante dielettrica; ricordiamo che tale relazione è stata dedotta per gli alogenuri alcalini assumendo che l'energia a cui appare la prima banda dell'assorbimento eccitonico è quella necessaria per trasferire un elettrone dall'anione al catione cui il primo è legato. Come si vede dalla relazione soprascritta, la posizione spettrale della prima banda eccitonica dipende, tra le altre cose, dalla distanza interionica: questo fatto suggerisce che informazioni strutturali possono eventualmente essere ottenute attraverso misure di assorbimento ottico. Si è quindi ritenuto opportuno indagare sulla possibilità di ottenere questo tipo di informazioni me-



diante lo studio dello spettro ultravioletto di minerali silicatici, anche se la loro complessità chimica e strutturale rende estremamente difficile ripetere lo stesso trattamento teorico usato per gli alogenuri alcalini.

Per questo primo studio, inteso per il momento a verificare la possibilità di ottenere informazioni strutturali dalle misure spettrofotometriche nell'ultravioletto, mi sono servito dei seguenti minerali: muscovite, margarite, leucite, albite, ortoclasio, analcime e quarzo. È stata fatta questa prima scelta in quanto questi minerali, oltre a ben prestarsi per misure di assoıbimento ottico, presentavano caratteristiche strutturali ben diverse tra di loro, come, per esempio, le distanze tra ione coordinante e ione coordinato, distanze che variano tra 1.70 e 3.10 A; numeri di coordinazione rispetto all'ossigeno che vanno da 4 a 12; forze di legame elettrostatico, che vaıiano tra 0.083 e 1.

Le misure di assorbimento ottico sono state eseguite sia con lo spettrofotometro Beckmann DK2A, che permette misure precise sino a circa 200 mμ, sia con uno spettrofotometro a vuoto, e consistente di un monocromatore a reticolo nel quale viene inizialmente prodotto un vuoto di 10^{-7}mmHg; la sorgente luminosa, del tipo Tanaka, veniva montata nell'interno del monocromatore ed era alimentata da vari tipi di gas a seconda della zona spettrale da investigare: usando l'idrogeno si ottiene una emissione ultravioletta estendentesi, avendo cura di regolare opportunamente l'afflusso di gas nella lampada, sino a circa 100 mμ; la pressione nell'interno del monocromatore, con la lampada in funzione, si riduceva a circa 10^{-6} mmHg. Il campione veniva sistemato nell'interno del monocromatore, quindi sotto vuoto molto spinto, e la luce ultravioletta, monocromatizzata dal reticolo ed incidente sul campione, veniva da questo trasmessa su di un supporto di plastica trasparente cosparsa, nella sua parte interna, di antracene la cui funzione era quella di emettere luce visibile sotto l'irradiazione ultravioletta trasmessagli dal campione; la luce visibile che così attraversava il supporto di plastica trasparente, veniva misurata da un foto-moltiplicatore del tipo EMI. Operando in questo modo, quindi sotto un vuoto molto spinto, si elimina l'assorbimento dell'aria e, praticamente, la zona spettrale da investigare è condizionata solamente dal tipo di gas che alimenta la sorgente luminosa e dallo spessore del cristallo.

Quest'ultimo fattore è di notevolissima importanza in quanto che nella zona dell'assorbimento eccitonico i coefficienti di assorbimento sono estremamente alti, dell'ordine, per esempio, di 10^4cm^{-1}, rendendo

quindi necessario l'uso di lamine estremamente sottili e non ottenibili con mezzi meccanici: per questa ragione la maggior parte della sperimentazione nella zona spettrale in questicne viene fatta su sottilissimi film di materiale evaporato. Quest'ultima tecnica non è certo possibile operando sui minerali silicatici; ci siamo dovuti limitare quindi a controllare a quale lunghezza d'onda l'assorbimento della lamina cominciava ad aumentare con grande rapidità (2% di diminuzione della trasmissione ogni 10 mμ), estendendo poi le misure sino a 100 mμ per controllare se l'assorbimento tornava eventualmente a diminuire. In questo modo riteniamo che lunghezze d'onda di inizio di assorbimento sotto riportate rappresentino, o comunque siano molto vicine, all'inizio dell'assorbimento eccitonico.

Qui di seguito vengono riportate alcune caratteristiche delle lamine impiegate insieme al tipo di assorbimento da esse presentato; per ciascun minerale vengono pure riportate alcune caratteristiche cristallografiche e cristallochimiche.

Muscovite. Lamina di sfaldatura dello spessore di circa 10μ; perfettamente trasparente nel visibile; inizio dell'assorbimento a 350 mμ; il campione è completamente opaco a partire da 300 mμ; nel poliedro KO_{12} la media delle distanze metallo-ossigeno è di 3.09 A. (RADOSLOVICH, 1960).

Margarite. Lamina di sfaldatura di circa 15μ di spessore, non perfettamente levigata; inizio dell'assorbimento a 350 mμ; il campione è completamente opaco a partire da 300 mμ. Il numero di coordinazione del calcio, rispetto all'ossigeno, è 12.

Leucite. Lamina dello spessore di 0.4 mm; perfettamente trasparente nel visibile; inizio dell'assorbimento a 340 mμ; il campione è completamente opaco a partire da circa 300 mμ. Il numero di coordinazione del potassio, rispetto all'ossigeno, è 12.

Ortoclasio del Gottardo. Lamina (001) dello spessore di 0.5 mm, perfettamente trasparente nel visibile; inizio dell'assorbimento a 290 mμ; presenta un massimo a 225 mμ; l'assorbimento ritorna ad aumentare a 200 mμ ed il campione risulta completamente opaco a circa 175 mμ. Nel poliedro KO_9 la media delle distanze metallo-ossigeno è di 3.004 A. (JONES e TAYLOR, 1961).

Albite dei Grigioni. Lamina (001) dello spessore di 0.5 mm, perfettamente trasparente nel visibile; inizio dell'assorbimento a 300

mμ; presenta un massimo a 215 mμ, l'assorbimento ritorna ad aumentare a 180 mμ, la lamina è completamente opaca a 170 mμ. Nel poliedro NaO_{11} la media delle distanze sodio-ossigeno è di 2.96 A. (RIBBE, MEGAW e TAYLOR, 1969).

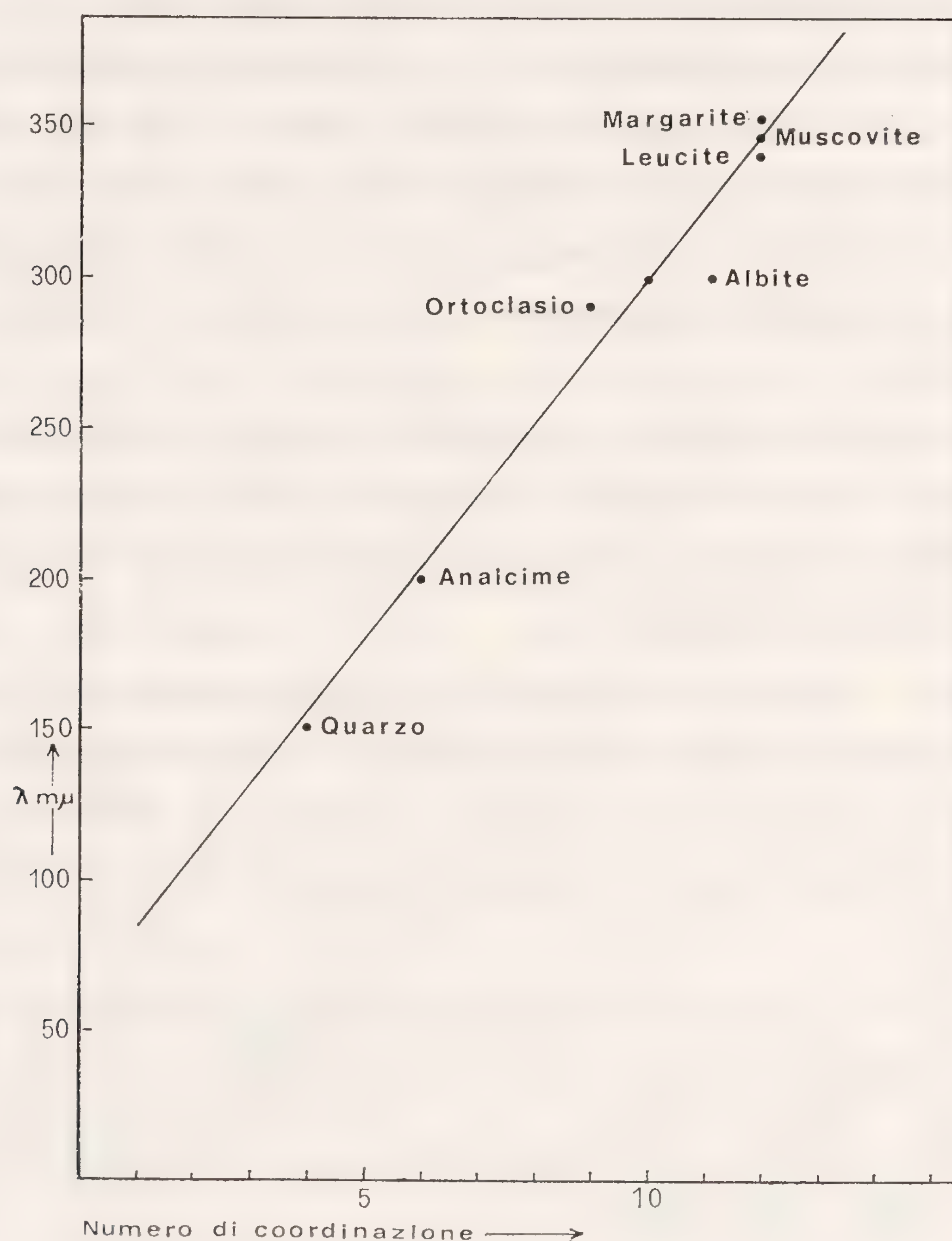


Fig. 1

A n a l c i m e d e l l a V a l d i F a s s a . Lamina dello spessore di 0.1 mm, perfettamente trasparente nel visibile; inizio dell'assorbimento a 200 mμ, il campione è completamente opaco a 170 mμ. La media delle distanze metallo-ossigeno, nel poliedro NaO_6 è di 2.48 A. (CALLERI e FERRARIS, 1964).

Q u a r z o . Lamina (0001) dello spessore di 0.1 mm; inizio dell'assorbimento a 160 mμ, il campione è completamente opaco a 140 mμ. La media delle distanze silicio-ossigeno è di 1.61 A.

Dai dati sperimentali ottenuti possiamo ora vedere se esiste una loro correlazione con grandezze di interesse cristallografico.

Nella figura 1, sono riportate le lunghezze d'onda di inizio di assorbimento in funzione del numero di coordinazione, rispetto all'ossigeno, del potassio (per leucite, muscovite ed ortoclasio), del calcio (per la margarite), del sodio (per albite ed analcime), del silicio (per il

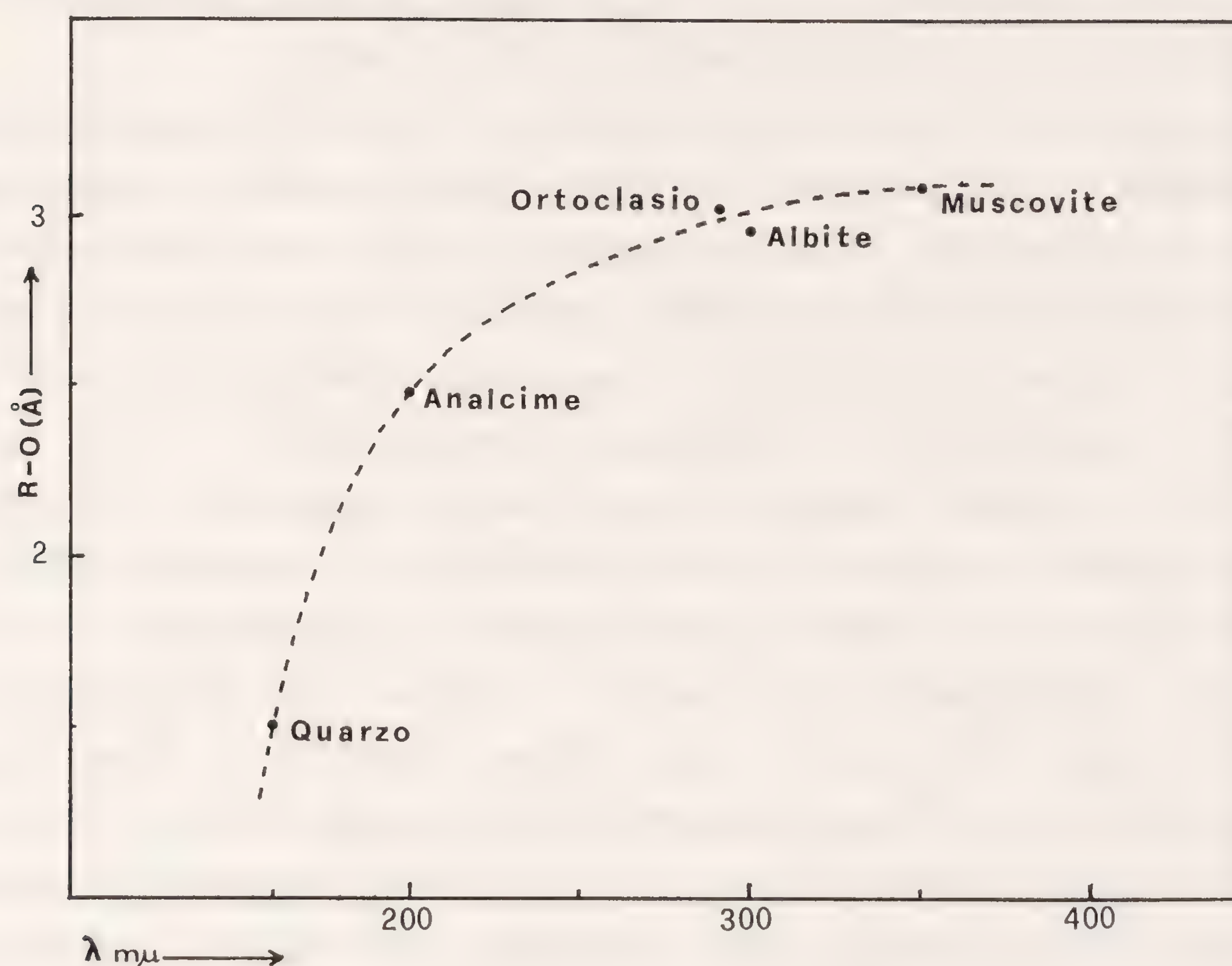


Fig. 2

quarzo) (1). Per albite ed ortoclasio le lunghezze d'onda di inizio di assorbimento si riferiscono ai primi due picchi.

Come si vede, la relazione tra lunghezza d'onda di inizio di assorbimento e numeri di coordinazione è sensibilmente lineare e rappresentabile dalla semplice relazione $\lambda m\mu = 60 + 23.71 \times$ numero di coordinazione: ossia l'assorbimento eccitonico si sposta verso le lunghezze d'onda maggiori quando aumenta il numero di coordinazione.

Nella figura 2 vengono riportate, in funzione della lunghezza d'onda a cui comincia l'assorbimento, la media delle distanze potassio-ossigeno nel relativo poliedro di coordinazione (per muscovite ed ortoclasio); la media delle distanze sodio-ossigeno, sempre nel relativo poliedro di coordinazione, per albite ed analcime; la media delle distanze

(1) Per l'albite sono riportati nel grafico i numeri di coordinazione 10 e 11.

silicio-ossigeno per il quarzo, anche qui nel relativo poliedro di coordinazione.

Come si vede, le lunghezze d'onda di inizio di assorbimento vanno aumentando con l'aumentare della distanza ione coordinato-ione coordinante; inoltre la curva tende chiaramente ad appiattirsi facendo prevedere che poco oltre i 3 A di distanza tra ione coordinante e ione coordinato non si abbia più trasferimento di carica.

Ritengo per il momento prematuro fare delle considerazioni sui risultati ottenuti e rappresentati nelle due figure, anche in considerazione del fatto che, operando in luce trasmessa, non è stato possibile ottenere dati completi riguardanti lo spettro eccitonico dei minerali; è però evidente che i dati ottenuti indicano una stretta relazione tra assorbimento eccitonico e grandezze di interesse cristallografico. È mia opinione, quindi, che i risultati ottenuti sinora siano largamente promettenti e che la possibilità di ottenere valide informazioni strutturali dallo spettro di assorbimento ultravioletto dei minerali sia pienamente confermata.

È mio intendimento di ripetere lo stesso tipo di sperimentazione adoperando però tecniche in luce riflessa, anzichè in luce trasmessa; tali tecniche, in via di approntamento in questo istituto, permettendo di estendere la sperimentazione ad un numero maggiore di minerali, e di indagare il loro intero spettro eccitonico, dovrebbero rivelarsi molto efficaci nel generalizzare i dati ottenuti in luce trasmessa.

BIBLIOGRAFIA

Calleri M., Ferraris G., 1964 - Struttura dell'Analcime - *Atti Acad. Sci. Torino*, **98**: 821.

Jones J.B., Taylor W.H., 1961 - The structure of Orthoclase - *Acta Cryst.*, **14**: 443.

Mott N.F., Gurney R.W., 1940 - Electronic Processes in Ionic Cristals - Clarendon Press, Oxford.

Radoslovich E.W., 1960 - The structure of Muscovite - *Acta Cryst.*, **13**: 919.

Ribbe P.H., Megaw H.D., Taylor W.H., 1969 - The Albite structure - *Acta Cryst.*, **B25**: 1503.

Schulman J.H., Compton W.D., 1962 - Color centers in solids - Pergamon Press, Oxford.

RIASSUNTO

Il presumibile inizio dell'assorbimento eccitonico è stato misurato nei seguenti minerali: Muscovite, Margarite, Ortoclasio, Albite, Leucite, Analcime e Quarzo. L'inizio dell'assorbimento è risultato dipendere linearmente nei sette minerali dai numeri di coordinazione ed in relazione alle distanze metallo-ossigeno.

SUMMARY

The presumable beginning of exciton absorption has been measured in the following minerals: Muscovite, Margarite, Ortoclase, Albite, Leucite, Analcite and Quartz. The beginning of absorption was found for the seven minerals to depend linearly on the coordination numbers and related to metal-oxygen distances.
